

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月 8日
Date of Application:

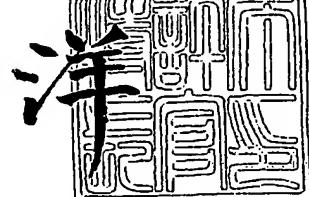
出願番号 特願2003-315705
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-315705]

出願人 宇部興産株式会社
Applicant(s):

2005年 1月 13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TTP100785
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07F 7/04
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
【氏名】 吉清 元造
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
【氏名】 田中 康裕
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
【氏名】 町田 利一
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
【氏名】 佐藤 博
【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ （但し、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンを反応させることを特徴とする、 $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項2】

該第1段の反応を、酸触媒の存在下で行うことを特徴とする請求項1に記載のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項3】

該第1段の反応で得られた反応混合物を単離精製すること無く、ジアルキルアミンと反応させることを特徴とする請求項1-2に記載のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項4】

該 SiX_4 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 、 R^2_2NH 、 $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ および $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ におけるXがクロルであり、かつ、 R^1 および R^2 がエチルであることを特徴とする請求項1-3に記載のトリエトキシジエチルアミノシランの製造方法。

【審査名】明細書

【発明の名称】シラン化合物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの新規な製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

アルコキシ（ジアルキルアミノ）シランは、グリニヤール試薬を用いる方法以外に、ハロゲン化アルコキシシランを原料として製造する方法が知られている。

【0003】

上記のハロゲン化アルコキシシランの製造方法としては、従来、例えば、クロロエトキシシランは非特許文献1（J. Am. Chem. Soc., 68巻, 70ページ, 1946年）並びに非特許文献2（Khimiya i Industriya, 6号, 248ページ, 1983年）においては、テトラクロロシランとエタノールを反応させて製造する方法が開示されている。これらの方法では例えば非特許文献2に示されているように、エトキシ基を1つ導入したトリクロロエトキシシランは90%、2つ導入したジクロロジエトキシシランは95%の収率で得られるが、3つ導入したトリエトキシクロロシランでは80%と低収率になる問題がある。

【0004】

一方、特許文献1（特開平5-310751号公報）においては、テトラクロロシランとテトラアルコキシシランを反応させて製造する方法が提案されている。実施例の収率は高々60から75%で、より高い収率で得られる方法が望まれている。

【0005】

さらに、クロロトリエトキシシランについては、非特許文献3（Zhurnal Obshchey Khimii, 65巻, 1142ページ, 1995年）において、エタノール存在下でテトラクロロシランとテトラアルコキシシランを反応させて、 $C_1Si(OEt)_3$ が最高90%の収率で得られることが開示されている。

【0006】

また、非特許文献4（Trudy Instituta -Moskovskii Khimiko-Tekhnologcheskii Institut imeni D. I. Mendeleva (1972), No. 70 140-2）には、 $C_1Si(OEt)_3$ と Et_2NH とを反応させて $Et_2NSi(OEt)_3$ がえられることが報告されている。

しかしながら一端 $C_1Si(OEt)_3$ を単離精製することは少なからず物質損失を引き起こし、さらには精製工程が増加するので好ましくない。

【0007】

【特許文献1】特開平5-310751号公報

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 68巻, 70ページ, 1946年

【非特許文献2】Khimiya i Industriya, 6号, 248ページ, 1983年

【非特許文献3】(Zhurnal Obshchey Khimii, 65巻, 1142ページ, 1995年)

【非特許文献4】Trudy Instituta -Moskovskii Khimiko-Tekhnologcheskii Institut imeni D. I. Mendeleva (1972), No. 70 140-2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

すなわち、本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決し、トリアルコキシ（ジ

アルキルアミノ) シランの新規な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明は、第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ （但し、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンを反応させることを特徴とする、 $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法に関する。

【0010】

また、本発明は、第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示される該第1段の反応を、酸触媒の存在下で行うことを特徴とする上記のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法に関する。

【0011】

また、本発明は、該第1段の反応で得られた反応混合物を単離精製すること無く、ジアルキルアミンと反応させることを特徴とする上記のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法に関する。

【0012】

また、本発明は、該 SiX_4 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 、 R^2_2NH 、 $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ および $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ におけるXがクロルであり、かつ、 R^1 および R^2 がエチルであることを特徴とする上記のトリエトキシジエチルアミノシランの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、トリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランを、高収率で提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のハロゲン化アルコキシシランの製造方法で用いられる SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランとしては、テトラフルオロシラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシランなどが挙げられる。中でも、テトラクロロシランが好ましい。

【0015】

$\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ で示されるテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが挙げられる。中でも、テトラエトキシシランが好ましい。

【0016】

SiX_4 と $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ との反応は、溶媒を用いなくても進行するが、原料および反応生成物と反応しないような溶媒を用いて行うこともできる。溶媒を用いる場合、溶媒としては、n-ヘプタン、トルエン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。

【0017】

反応温度は、-20～200℃が好ましく、0～120℃がより好ましく、さらには加温設備を必要としない10～30℃が最も好ましい。反応時間は通常0.25～120hrでテトラハロシランおよびテトラアルコキシシランおよび触媒および溶媒の種類と量、および反応温度などによって変化する。また、場合によれば、-20～5℃で0.25～24hr反応した後、10～30℃で0.25～120hr反応することが好ましい。

【0018】

SiX_4 と $\text{Si}(\text{OR})_4$ の割合は、 $\text{XSi}(\text{OR})_3$ を目的とする場合、 $\text{SiX}_4 : \text{Si}(\text{OR})_4 = 1 : 2.6 \sim 1 : 3.4$ が好ましく、1:2.9-1:3.1がより好ましい。

【0019】

反応は、無触媒でも進行するが、反応時間短縮などの効果があるので酸触媒を用いることができる。酸触媒はルイス酸でもブレンステッド酸でも良い。ルイス酸としては塩化アルミ、塩化チタン、フッ化ホウ素などが挙げられる。ブレンステッド酸としては、ハロゲン化水素（例えば塩化水素）、カルボン酸（例えばトリフルオロ酢酸）、スルホン酸（例えばp-トルエンスルホン酸）、ポリリン酸などが挙げられる。中でも塩化水素が好ましい。ハロゲン化水素を用いる場合、直接反応器にハロゲン化水素ガスを導入しても良いが、テトラアルコキシシランと同じアルコキシ基からなるアルコールとテトラハロシランから反応系中で発生させるのが好ましい。

酸の添加量は、 SiX_4 に対して、 $10^{-5} \sim 20$ モル%が好ましく、 $10^{-2} \sim 10$ モル%が特に好ましい。

【0020】

SiX_4 と Si(OR)_4 との反応で得られた XSi(OR)_3 は、単離することなく、 R_2NH で表されるジアルキルアミンと反応させてトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランを得ることができる。

R_2NH としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどが挙げられる。中でも、ジエチルアミンが好ましい。

XSi(OR)_3 と R_2NH との反応では、大過剰の R_2NH を用いる方法が好ましい。反応温度は、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $0 \sim 120^\circ\text{C}$ がより好ましく、さらには加温設備を必要としない $10 \sim 30^\circ\text{C}$ が最も好ましい。反応時間は $0.25 \sim 120\text{ hr}$ とすることができ、 $6 \sim 24\text{ hr}$ が好ましい。

【0021】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【実施例1】

【0022】

市販の $\text{C}_1\text{Si(OEt)}_3$ （ガスクロマトグラフィー純度96%） 0.050 mol とジエチルアミン 0.050 mol をトリエチルアミン 0.10 mol の存在下 100 ml のヘプタン中室温で終夜反応させたところ、目的のトリエトキシ（ジエチルアミノ）シランが93%生成したことがガスクロマトグラフィーで確認でき、即ちアミノ化反応はほぼ定量的に進行することを確認した。

【実施例2】

【0023】

市販の Si(OEt)_4 0.15 mol と EtOH 0.020 mol をあらかじめ内部を窒素雰囲気にした 100 ml のフラスコに入れ、室温で攪拌しながら SiCl_4 0.050 mol を滴下した。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、 $\text{C}_1\text{Si(OEt)}_3$ が82%生成し、 Si(OEt)_4 が11%残存していた。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 従来技術の問題点を解決し、トリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと $\text{Si(OR}^1\text{)}_4$ （但し、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて $\text{Si(OR}^1\text{)}_3\text{NH}$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で $\text{R}^2\text{NSi(OR}^1\text{)}_3$ で示されるジアルキルアミンを反応させることを特徴とする、トリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-315705
受付番号	50301486246
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 9月 8日

特願 2003-315705

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日

[変更理由]

2001年 1月 4日

住所変更

山口県宇部市大字小串1978番地の96
宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/012839

International filing date: 03 September 2004 (03.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-315705
Filing date: 08 September 2003 (08.09.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse